## Single step preparation of ionic fluids

Patent number: EP1187197 Publication date: 2002-02-27

Inventor: WASSERSCHEID PETER (DE): HILGERS CLAUS (DE):

BOESMANN ANDREAS (DE) Annlicant SOLVENT INNOVATION GMBH (DE)

- international:

Classification: C07C211/63; C07D213/20; C07D233/54; C07D521/00;

C07C211/00: C07D213/00: C07D233/00: C07D521/00: (IPC1-7); C07D233/54; C07C211/63; C07C309/73;

C07D213/20

- 001000000 C07C211/63; C07D213/20B1; C07D521/00B1C3

Application number: EP20000118442 20000824 Priority number(s): EP20000118442 20000824

Report a data error here

Citad documents:

GB2337754 WO9940025

#### Abstract of EP1182197

Preparation of ionic liquids (I) involves alkylating an amine, phosphine, imidazole, pyridine, triazole or pyrazole, corresponding to the cation of (I), with a halide (II) then replacing the sulfate anion by the anion of (I), the process is carried out without isolation of the intermediate. In the preparation of ionic flouids of formula (I) involves alkylating the amine, phosphine, imidazole, pyridine, triazole or pyrazole, corresponding to the cation A<+> with a halide of formula (II) then replacing the sulfate amon X<-> by the anion Yn., the process is carried out without isolation of the intermediate. (A<+>,n.(Yn-) (f) RX (II) n = 1 or 2; Yn- = BF4<->, BCI4<->, BCI4<->, SbF6<->, AsF6<->, AlCI4<->, ZnCI3<->, CuCl2<->, S04<2<->, C03<2<-> >, R'COO<->, R'SO3<-> or (R'SO2)2N<->; R' = 1-12C linear, branched or cyclic alkyl, 5-18C aryl, (5-18C) aryl-(1-6C) alkyl or (1-6C) alkyl-(5-18C) aryl (all optionally halo-substituted); A<+> = N<+>R1R2R3R or P<+>R1R2R3R; or 1-(R)-3-(R1)-imidazolium, (R1)-substituted 1-(R)-pyridinium, 1-(R)-2-(R1)-pyrazolium or 1-(R)-1.3.5-triazolium (all optionally nng-substituted by one or more of 1-6C alkyl, 1-6C alkoxy, 1-6C aminoalkyl, 5-12C aryl or (5-12C) aryl-(1-6C) alkyl); R1-R3 = H; 1-20C linear, branched or cyclic alkyl; Hel or Het-(1-6C) alkyl; or Ar or Ar-(1-6C) alkyl; R = 1-20C linear, branched or cyclic alkyl; Het-(1-6C) alkyl; or Ar-(1-6C) alkyl; Het = heteroaryl containing 3-8C and at least one of N, O and S (optionally substituted by one or more of 1-6C alkyl and halo). Ar = 5-12C aryl (optionally substituted by one or more of 1-6C alkyl and halo); and X = halogen.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Parent # EP | 182 197 | Pie //P / File520Numbers/1900 | 1999/1230% 20Cytec%20Industries%20Inc/1230 0014V9/OU9/patents/520and%20npFs/20Iocs%20I

(43) Veröffentlichungstag: 27.02.2002 Patentblatt 2002/09 (51) Int CL.7: **C07D 233/54**, C07D 213/20, C07C 211/63, C07C 309/73

- (21) Anmeldenummer: 00118442.3
- (22) Anmeldetag: 24.08.2000
- (84) Benannte Vertragsstaaten:
  AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
  MC NL PT SE
  Benannte Erstreckungsstaaten:
  AL LT LY MK RO SI
- (71) Anmelder: Solvent Innovation GmbH 50679 Köln (DE)
- (72) Erfinder:
   Wasserscheid, Peter 50829 Köln (DE)

- Hilgers, Claus
   50679 Köln (DE)
- Boesmann, Andreas
   52068 Aachen (DE)
- (74) Vertreter: Weber, Thomas, Dr. Dipl.-Chem. et al Patentanwälte von Kreisler-Seiting-Werner, Bahnhofsvorplatz 1 (Deichmannhaus) 50667 Köln (DE)
- (54) Einstufiges Verfahren zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten
- (57) Die Erfindung betrifft ein einstufiges Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten der allgemeinen Formel

[A]<sub>n</sub>+[Y]<sup>n</sup>, (n=1 oder 2)

durch Alkylierung der zugrundeliegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyrazole, Triazole oder Pyridine mit einem Halogenid RX und Austausch des Halogenidanions X durch das Anion [Y]\* oder [Y]<sup>2</sup>\* ohne Isolierung der Zwischenprodukte. Parent # EP 1 182 197 | No // Pilets20Numbers/1000-1999/1230N 20Cytec%20Industries%20inc/1230-0014V/OU9/patents%20and%20np%20docs%20docs%20er%29 age 2 of 18

#### Beschreibung

5

45

50

[0001] Die Erfindung betrifft ein einstufiges Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten der allgemeinen Formel

## [A]\_+ [Y]n-.

durch Alkylierung der zugrundeliegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyrazole, Triazole oder Pyridine mit einem Halogenid RX und Austausch des Halogenidanions X' durch das Anion [Y]\* oder [Y]2\* ohne Isolierung der Zwischenprodukte.

[0002] Unter ionischen Flüssigkeiten verstehtt man Sakze oder Gemische aus Salzen, deren Schmetzpunkte unterhalb 80°C liegen. Diese Salze bestehen aus Anionen wie z.B. Halogenostannaten, Halogenosluminaten, Hexafluorophosphaten oder Tetrafluoroberaten kombinient mit substituierten Ammonium-, Phosphonium, Pyridinium- oder Imidiazolium-Kationen. Mehrere Veröffentlichungen beschreiben bereits die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Übergrangsmetall-katalpsische Reaktionen (Überschistartiket: T. Welton, Chem. Red. 1999, 99, 2017) Beispielsweise wurden Hydrierungen von Olefinen mit Rhodium(I)) (P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza und J. Dupont, Pohredon 157, 1996, 1217-1219), Ruthenium(II) und Cobalti(II) komplexen (P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza und J. Dupont, Pohredon 157, 1996, 1217-1219, Ruthenium(II) und Cobalti(II) komplexen (P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza und J. Dupont, Inorganica Chimica Acta 256, 1997, 207-209) in Ionischen Flüssigkeiten mit Tetrafluoroborat-Anion erfolgreich bearbeitet. Auch die Hydroformylierung von funktionalisierten und mfunktionalisierten Oleffenne gelingt mit Rhodulm-Katalpsatoren in Ionischen Flüssigkeiten mit erkowach koordinierenden Anionen (P.B. PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>) EP-A-0776880, Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2898; W. Kelm. D. Vost. H. Wälfenschmidt. P. Wasserscheld, J. of Cal. 1999, 186, 461, 1999, 18

[0003] Zur Synthese von binären ionischen Flüssigkeiten vom Typ [A]\*\*[T]\* wird bisher ein zweistufiges Voranhren angewendet (J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 13, 1992, 965). Dabei wird zunderbst durch Reaktion eines Alkylierungsreagenz RX und eines Amiss NRTRRR® ori eines Phosphans PRTRR® in einer Quarternsierungsreaktion das organische Ammoniumsatz [NRTRRRR]\* voder das organische Phosphoniumsatz [PRTRRRR]\* v. Suder das organische Phosphoniumsatz [PRTRRRR]\* v. Sudgebaut X. ist dabei in der Regele ein Halogenidisch en Halogenidisch zwird solieit und in einer nachfolgenden, zweiten Reaktionsstufe in einer Austauschreaktion mit dem Alkali- oder Erdakalisatz des Typs M\*\* [Y]\* umgesetzt. Dies geschicht in einem Lösungsmittel, in dem das Nebenprodukt M\*\* X\* schweröslich, die zu synthetslerende lonische füssägskeit [A]\* [Y]\* dasgepen gut löslich in 4000.

[0004] Dieses zweistufige Verfahren wurde in der Literatur zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten mit [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Acetat., Nitrat., HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. SO<sub>4</sub><sup>2</sup>-lonen erfolgreich verwendet (J. S. Wilkes, M. J. Zaoroiko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 13, 1992, 965, B. Ellis, *WO 9618459 AI 960620*, 1996 J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. de Long, D. Haworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 3, 1994, 299).

[0005] Von Nachhell ist bei dieser Reaktlonsführung, dass nur dann ein quantitativer Austausch des Halognfalzber (NRTRAPR) + Zhew [PRTRAPR] + Zur gewünschlen knienken Flüssigkeit (NRTRAPR) + [VT bew [PRTRAPR] + Zhew gelingt, wenn unter Austauschbedingungen das Reaktlonssystem vollständig wasserfrei ist. Dies ist von entscheidender Beseidung für die Produktqualität, dar Wasserspuren im Reaktlonssystem unter Austauschbedingungen unweigerlich zu Verunreinigungen des Produkts mit Halogenidionen für zehlnen. De Halogenidionen für zehlneiche Übergansentallikatalysatoren starke Katalysatorgifte darstellen, ist die Reinheit der hergestellten ionischen Flüssigkeiten für viele Anwendungen das entscheidende Qualitätskriterium.

[0006] Für die Produktion binärer ionischer Flüssigkeiten vom Typ [A]\*[Y]\* birgt das literaturbekannte und bisher ausschließlich praktizierte, zweistufige Verfahren zwei wesentliche Nachteille, die vor allem bei der Produktion größerer Mengen von großer Bedeutung sind:

1) Das zunächst dargestellte Halogenidsalz ist stark hygroskopisch d. h. um Wasserspuren im Halogenidsalz im Hinblick auf die nachfolgende Austauschreaktion zu vermeiden muß die Isolierung (Filtration) des Halogenidsalzes unter Inertbedingungen erfolgen. Dieser Schritt ist besonders zeitraubend und aufwendig, weil in der Regel die Halogenidsalze bemerkenswert schlecht mechanisch zerkleinert und umgefüllt werden können.

2) Die Austauschreaktion selbst erfordert ebenfalls ein absolut wasserfreies Lösungsmittel. Das Trocknen und Absolutieren des Lösungsmittels für die Austauschreaktion ist ein langwieriger und kostenintensiver Prozess.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkötien zu Verfügung zu stellen, welches die oben genannten Nachteile nicht aufweist und zu Produkten führt, weiche in hoher Reinheit und ausbeute als unmittelbares Verfahrensprodukt zur Verfügung stehen, und zudem ein leichtes Scale-Up ermöglicht.

[0008] Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten der

Parent # EP + 182 197 | No // Pilets20Numbers/1900-1999/1230N 20Cytec%20Industries%20inc/1230-0014V/OU9/patents%20and%20np%20iocs%20ior%20Fage 5 of 18

allgemeinen Formel

5

30

40

50

55

[A], +[Y]n-,

wobei n = 1 oder 2 ist und

das Anion [Y]\* ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetrafluoroborat ([BF<sub>4</sub>]\*), Tetrachloroborat ([BCI<sub>4</sub>]\*). Hexafluorophosphat ([PFs]), Hexafluoroantimonat ([SbFs]), Hexafluoroarsenat ([AsFs]), Tetrachloroaluminat ([AlCl<sub>4</sub>]\*), Trichlorozinkat [(ZnCl<sub>3</sub>]\*), Dichlorocuprat ([CuCl<sub>2</sub>]\*),Sulfat ([SO<sub>4</sub>]<sup>2</sup>\*), Carbonat ([CO<sub>3</sub>]<sup>2</sup>\*), Fluorosulfonat, [R'-COO], [R'-SO<sub>3</sub>] oder [(R'-SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], und R' ein linearer oder verzweigter 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer oder alicyclischer Alkyl- oder ein Cs-Cta-Aryl-, Cs-Cta-Aryl-Ct-Ca-alkyl- oder Ct-Ca-Alkyl-Cs-Cta-aryl-Rest ist, der durch Halogenatome substituiert sein kann.

das Kation [A]+ ist ausgewählt aus

quarternären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel

Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel

Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel

wobei der Imidazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C1-C8-Alkyl-, C1-C6-Alkoxy-, C1-C6-Aminoalkyl-, C5-C12-Aryl- oder C5-C12-Aryl-C1-C6-Alkylgruppen,

Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel

45 wobei der Pyridin-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C1-C8-Alkyl-. C1-C6-Alkoxy-, C1-C6-Aminoalkyl-, C5-C12-Aryl- oder C5-C12-Aryl-C1-C6-Alkylgruppen, Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel

wobei der Pyrazol-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C1-C6-Alkyl-, C1-C6-Alkoxy-, C1-C6-Aminoalkyl-, C5-C12-Aryl- oder C5-C12-Aryl-C1-C6-Alkylgruppen,

Parera # EP 1 188 197 | ille 1/P / File1520Numbers/1900-1999/1230N 20Cytec1520industries1520inc/1230-0014V/OU9/patents1520and1520apt520docs1520for1539-age-4 or 15

## und Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel

R-Z+ Z

wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>e</sub>-Alkyl-,

 $\mathsf{C}_1\mathsf{-C}_6\text{-}\mathsf{Alkoxy}\text{-},\,\mathsf{C}_1\mathsf{-C}_6\text{-}\mathsf{Aminoalkyl}\text{-},\,\mathsf{C}_5\mathsf{-C}_{12}\text{-}\mathsf{Aryl}\text{-}\,\mathsf{oder}\,\mathsf{C}_5\text{-}\mathsf{C}_{12}\text{-}\mathsf{Aryl}\text{-}\mathsf{C}_1\text{-}\mathsf{C}_6\text{-}\,\mathsf{Alkylgruppen},$ 

- 5 und die Reste R1, R2, R3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus
  - (i) Wasserstoff;

4

10

20

20

30

25

40

- (ii) linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bls 20 Kohlenstoffatomen;
  - (iii) HeteroaryI-, HeteroaryI-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyigruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im HeteroaryIrest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, der mit wenigstens einer Gruppe ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyigruppen und/oder Halogenatomen substitulert sein k\u00f6nnen;
  - (iv) Aryl-, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können;

und der Rest R ausgewählt ist aus

- (v) linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bls 20 Kohlenstoffatomen:
- (vi) Heteroaryi-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyigruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Aryirest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, die mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyigruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein k\u00f6nnen:
  - (vii) Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alky/gruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alky/gruppe und/oder einem Halogenenatomen substituiert sein können,
- durch Alkyllerung der zugrundellegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyrdine, Triazole und Pyrazole mit einem Halogenid RX und Austausch des Halogenidanions X durch das oben definierte Anion  $(Y)^*$  der  $(Y)^2$ , dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ohne Isollerung der Zwischenprodukte durchgeführt wird.
- [0009] Weitere bevorzugte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Patentansprüchen.
- [0010] Das erfindungsgemäße Verfahren weist die oben genannten Nachtelle nicht auf. Insbesondere ist durch die erfindungsgemäße einstufige Verfahrensweise ohne Isolierung und/oder Reinigung der Zwischenprodukte ein problemioses scale-up möglich.
- [0011] In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung können die Alky-, Aryl-, Arylaky- und Alkyaryl-Sulfonatgruppen durch Halogenatome, Insbesondere Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein. Besonders bevorzugt sind die fluorierten, insbesondere die perfluorierten Alkyl- und obengenamten Arylsulfonate, wie das Trifluormerbansulfonat (Triflat). Als nicht halogenierte Vertreter sind die Mehtansulfonat-, Benzolsulfonat- und die Toluoisulfonat-Gruppe zu nennen, sowie alle weiteren im Stand der Technik bekannten Sulfonat-Austritsgruppen.
- [0012] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung k\u00fannen die Alkyl-, Aryla-Arylakyl- und Alkylaryl-Carboxylatgruppen durch Halogenatome, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom substitutiert sein. Besonders beworzugt sind die fluorierten, insbesondere die perfluorierten Alkyl - und obengenannten Arylcarboxylate, wie das Trilluormethancarboxylat (Trifluoracetat; CF<sub>5</sub>COO). Als nicht halogenierte Vertreter sind die Acetat- und Benzoat-Gruppe zu nennen, sowie alle weiterer in Stand der Technik bekannten Carboxylat-Austriflstruopen.
  - [0013] Das im Alkylierungsagens RX enthaltende Halogenidanion X- ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

EP 1 182 197 A1

Chlorid Bromid und lodid. Unter dem Begriff "Alkylierung" ist die Alkylierung selbst aber auch die Arylakylierung und die Heteroanvlalkylierung mit den angesebenen Gruppen zu verstehen.

Parent # EP 1 182 197 | IRa // P / File5/20Numbers/1900-1999/1230N 20Cytec%20industries%20inc/1230-0014V/OU9/patents%20and%20np%20docs%20dor%20for%20ege 5 of 18

[0014] In bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung können die im Zusammenhang mit den Substituenten erwähnten C₁-C₂-Ailvi-Cippen jeweils unabhängig voneinander durch C₂-C₂-Ailvy-Gruppen ersetzit werden. Bebens können die im Zusammenhang mit den Substituenten erwähnten C₁-C₂-Ailkoxy-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch C₂-C₂-Ailkoxy-Gruppen ersetzt werden. In einer weiteren Alternative der Erfindung können die im Zusammenhang mit den Substituenten erwähnten C₂-C₁₂-Aryl-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch C₂-C₁-Aryl-Gruppen, die C₂-C₂-Heteroaryl-Gruppen ersetzt werden. Die Halogenatome, mit welchen die Ailvyl-, Alkoxy- und Aryl-Gruppen substituiert sein können sind ausgewählt aus Fluor. Chilor. Bom und lod.

[0015] Ein einer bevorzugten Ausgestaltung ist der Rest R' ein linearer oder verzweigter 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltender alliphatischer oder allicyclischer Alkyl- oder ein Cg-Cg-Cg-Ayl-Cg-Ayl-Cg-A

[0016] Die Kationen sind ausgewählt aus Trimethylphenylammonium, Methyltrioctyjammonium, Tetrabufylphosphonium, 3-Butyl-1-methyl-imidazolium, 3-Ethyl-1-methyl-imidazolium, 1-Ethyl-2-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-4-methylimidazolium, 1-Butyl-4-methylimidazolium, 1-Butyl-2-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-2-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methy

[0017] Bei dem erfindungsgemäßen one-pot-Verfahren reagieren ein Alkylierungsreagenzien RX, bevorzugt organische Halogenide mit

- Aminen der allgemeinen Formel

20

25

30

35

40

45

50

55

Phosphanen der allgemeinen Formel

Imidazolen der allgemeinen Formel

wobei der Imidazol-Kern substituiert sein kann mit Substituenten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,

- Pyridinen der allgemeinen Formel

wobei der Pyridin-Kern substituiert sein kann mit Substituenten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_1$ -

- Pyrazolen der allgemeinen Formel

Parery # EP 1 188 197 | Pkr // P / File5/20Numbers/1000-1999/12/30N2/0Cyrec5/20Industries5/20Inc/12/30-0014/9/0U9/patents5/20and5/20ap5/20iocs5/20ioc5/29Fage 6 of 18

N,

oder Triazolen der allgemeinen Formel

5

15

20

wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit Substituenten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,

In Anwesenheit eines Metallsatzes der allgemeinen Formel M<sup>m+</sup>[Y]<sup>m</sup>, M<sub>2</sub>\*[Y]<sup>2</sup> oder M²\*[Y]² direkt zur gewünschten binären lonischen Flüssigkeit [A]<sub>m</sub>\* [Y]?". Bei dem Metallsatz der Formel M<sup>m-</sup>[Y]<sub>m</sub> mit m = 1, 2 oder 3 handett bevorzügt um Alkali- oder Erdaklalimetali-, Bel- oder Silbersatze. Bei dem Metallsatze Ma; Y[Y]² oder M²\*[Y]² shandet es sich vorzugsweise um Sulfate oder Carbonate der Alkalimetalle oder Kupfer, Nickel, Cobalt, Zink, Magnesium und Fisen

[0018] Bosondors bevorzugi tassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren konische Flüssigkeiten Friestellen, die ausgewählt ind aus 1-Birlyt-3-mehrlylmidazollumtersflürorborat, 1-Birlyt-3-mehrlylpyridiniumtersflürorborat, 1-Birlyt-3-mehrlylpyr

[0019] Das zum Anlonenaustausch verwendete Metallsatz der Formel M<sup>m-</sup>[Y]<sup>-</sup><sub>m</sub>, M<sub>2</sub>-[Y]<sup>2</sup> oder M<sup>2-</sup>[Y]<sup>2</sup> kann bereits zu Reaktionsbeginn in die Reaktion eingesetzt werden oder zu jedem späteren Zeitpunkt der Reaktionsmischung zugegeben werden.

[0020] Die erfindungsgemäße one-pot Reaktion kann bei Temperaturen von -10 bis 250 °C, bevorzugt zwischen 30 bis 130 °C, besonders bevorzugt zwischen 60 und 100°C durchgeführt werden.

[0021] Die verfahrensgemäßen Reaktionszeiten liegen zwischen 5 min und 300h, bevorzugt zwischen 2h und 120h, besonders bevorzugt zwischen 2h und 48h.

[0022] Während der Reaktion werden die Reaktionskomponenten miteinander vermischt.

[0023] Die Reinigung der ionischen Flüssigkeiten erfolgt durch einfaches Abtrennen der ausgefällten Metallhalogenide aus dem Metallhation M und dem Anion X, durch gängige, im Stand der Technik beschriebene Verfahren zur Abtrennung von Feststoffen und anschließendem Entfernen des gegebenenfalls vorhandenen Lösungsmittels und/oder des überschüssigen Alkyllerungsreagenzes RX. Die dazu geeigneten Verfahren sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0024] Durch diese Verfahrensweise entfällt der Aufarbeitungsschritt unter Handhabung des extrem hygroskopischen Halogenidsalzes. Zusätzlich hilt das erindungsgemäße Verfahren, die Produkteinheit wesentlich zu verbesem. Da das hygroskopische Halogenidsalz im Verfahren gemäß dieser Erfindung nicht mehr sollert und gehandhabt wird, kann der damit zwangsläufig verbundene Eintrag von Wasserspuren vollständig vermieden werden. Da der Wasserspuren entscheidender Bededutung für die Menge am Halogenidverunreinigungen im Produkt ist, ergibt ist wist sergehalt von entscheidender Bededutung für die Menge am Halogenidverunreinigungen im Produkt ist, ergibt sich sein der Verpreinigungen im Produkt ist, ergibt sich werden verben der Verpreinigungen im Produkt ist, ergibt sich werden verben der Verpreinigungen im Produkt ist, ergibt sich werden verben der Verpreinigungen im Produkt ist, ergibt sich werden verben v

Parent # EP 1 188 197 | Par //P / File5/20Numbers/1900-1999/1230% 20Cytec% 20Industries% 20Inc/1230-0014V/OU9/patents% 20and% 20np% 20iocs% 20

diese Weise durch das neue Verfahren ein deutlicher Vorteil in der Produktqualität.

[0025] So konnte beim Versetzen der, durch ein erfindungsgemäßes Verfahren hergestellten, ionischen Flüssigkeiten mit Silbernitratlösung keine Bildung von Silberchloridniederschlägen beobachtet werden. Bei den gleichen lorischen Flüssigkeiten, die jedoch nach einem Verfahren des Standes der Technik hergestellt wurden, signalisierte der beim Versetzen mit Silbernitratiösung entstehende Silberchloridniederschlag die Anwesenheit von Halogenid-Verunreinidungen.

[0026] Ein wellerer wirtschaftlicher Vorteil ergibt sich für das erfindungsgemäße Verfahren aus der Tatsache, dass kein weiteres, hechreines und trockenes Lösungsmittel für den Anionaustausch benötigt wird. Das Trocknen und Absolutieren des Lösungsmittels für die Austauschreaktion ist bekanntermaßen ein langwieriger und kostenintensiver Prozoss. Stattdossen kann das erfindungsgemäße Eintopf-Verfahren auch in einem Überschuss an Alkylierungsmittel RY als Lösungsmittel durchecführt werden.

[0027] Das molare Verhältnis des eingesetzten Alkylierungsmittels RX kann, bezogen auf die zugrundeliegenden Arnine, Phosphine, Imidazole, Pyrazole, Triazole oder Pyridine, 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3 betragen.

5 [0028] Das überschüssige Alkylierungsmittel RX kann bei der Produktisolierung destillativ zurückgewonnen und wiederverwendet werden.

[0029] Zudem können bei dem erfindungsgemäßen einstufigen Verfahren zusätzliche organische Lösungsmittel in die on-epot Aktylierungs-/ Austusachrekation eingesetzt werden. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind schede die einen Siedepunkt unterhalb 150 °C besitzen, besonders bevorzugt sind Chlorbenzol, Methylenchlorid, Acaton, Acatonitril, Essigester, Methanol, Ethanol, Toluol oder Gemische dieser organischen Lösungsmittel. Bevorzugt sind Chaupsmittel mit einem Siedepunkt von weniger als 120°C. Dabel kann das molare Verhälten des zusätzlich eingesetzten Lösungsmittels, bezogen auf die zugrundellegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyrazole, Triazole oder Pyridine, 0,05 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 5, betworzugt 0,5 bi

[0030] Das zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel kann bei der Produktisollerung destillativ zurückgewonnen und wiederverwendet werden.

[0031] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben.

#### Beispiele

40

45

# 1. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methy-imidazollumtetrafluoroborat nach Stand der Technik (Referenzbeispiel)

[0032] Nach einer Vorschrift von Wilkes (J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1263) wird in einem ersten Schritt das 1-Buyl-3-enthyl-imidazolium chlorida wie folgt hergestellt. In an en 500 mil Schlenktölben mit Rückflusskühler werden 46,0 g (0,56 mol) 1-Methylimidazol und 77,8 g (0,64 mol) Buylchlorid zusammengegeben und bei 80°C ca. 3 Tage gerührt. Anschließend wir das überschüssige Bulylchlorid abdekantiert und das Produkt bei 80°C im HV getrocknet. Man erhält 80,2 g des weiß, gelblichen, extrem hygroskopischen Feststoffs, 1-Bulyl-3-methyl-midazolium chlorid.

 $\begin{tabular}{ll} $^1$H-NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.9 ppm (s,1H,Ha); $\delta = 7.26 ppm (d, 1H, H_d); $\delta = 7.24 ppm (d,1H,H_d); $\delta = 4.1 ppm (t,2H,H_b); $\delta = 3.9 ppm (s,2H,H_b); $\delta = 1.6 ppm (m,2H,H_d); $\delta = 1.2 ppm (m,2H,H_d); $\delta = 0.8 ppm (t,3H,H_b). $\delta = 0.8 ppm (t,3H,H_b); $\delta = 0.8 ppm (t,$ 

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=50 ppm (C5); δ=36 ppm (C2); δ=33 ppm (C6); δ=20 ppm (C7); δ=14 ppm (C8).

[0033] In einem zweiten Schritt wird nach einer Vorschrift Fuller (P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, Polyhedron, 1996, 15, 1217-1219) aus dem 1-Butyl-3-methyl-imidazolium chloride durch Anionenaustausch das 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtetrafluoroborat hergestellt.

[0034] Die im ersten Schritt hergestellten 80.2 g (0.46 mol) 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride werden in ca. 200 ml absolutem Aceton gelöst und mit 75.62 g (0.69 mol) Natiriumletralluoroborat versetzt und für ca. 1 Woche bei 70°C gerühnt. Der entstandene Feststoff wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittle befreit und über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man erhält 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtetraf-

#### FP 1 182 197 Δ1

luoroborat in 74 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 ml des Produktes mit ca 5 ml Wasser versetzt und mit Z Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Ein weißer Niederschlag spricht für eine nicht vollständige Chloridfterheit des Produktes.

 $^{1}\text{H-NMR (300 MHz, CDCl}_{3}): 0.79 \text{ (3 H, tr, } J=5.8 \text{ Hz, } H_{a}); 1,22 \text{ (2 H, m, H}_{b}); 1,74 \text{ (2 H, m, H}_{c}); 3,86 \text{ (3 H, s, H}_{h}); 4,17 \text{ (2 H, tr, } J=5.8 \text{ Hz, H}_{a}); 7,51; 7,57 \text{ (je 1 H, s, H}_{c}); 8,7 \text{ (1 H, s, H}_{c}).$ 

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14,1 (a); 20,3-36,8 (b, c, d); 50,4 (h); 123,2-125,0 (f,g); 137,8 (e). 
<sup>19</sup>F-NMR (281 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 148,5-150,8 (m)

## 2. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methy-imidazoliumtetrafluoroborat

10

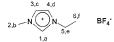
20

30

25

55

[0035] In einen 1 I Schlenkkolben werden 114.5 g (1,38 mo) 1-Methylimidazol, 304 g g (2,78 mo)) Ehlybrormid und 228.9 g (2,09 mo) Natriumtetrafluorborat gegeben und bei 70°C ca. 2 Wochen gerührt. Der enistandene weiße Feststoff wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert und die sich gebildeten zwei Phasen voneinander mit Hille eines Scheidetrichters getrennt. Die untere gebilche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man enfalt 1- Ethyl-3-metrylimidazoliumtetrafluoroborat in 87 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 mil des Produktes mit ca. 5 mil Wasser versetzt und mil 2 Tropfen konzentierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbermitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Außeibelber eines Nederschlags spricht für die komplete Abwesenheit von Chloridresten.



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =9.6 ppm (s.1H,H<sub>a</sub>);  $\delta$ =7.26 ppm (d.1H,H<sub>c</sub>);  $\delta$ =7.24 ppm (d.1H,H<sub>d</sub>);  $\delta$ =3.9 ppm (q.2H,H<sub>a</sub>);  $\delta$ =3.6 ppm (s.3H,H<sub>b</sub>);  $\delta$ =1.2 ppm (t.3H,H<sub>d</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>); δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=45 ppm (C5); δ=36 ppm (C2); δ=16 ppm (C6).

<sup>19</sup>F-NMR (281 MHz, CDCl<sub>3</sub>); δ= -151.3 ppm (d. 1J(BF)= 22 Hz)

## 3. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylmidazoliumhexafluorophosphat

[0036] In einen 1 I Schlenkkolben werden 92.1 g (1.20 mol) 1-Methylimidazol, 281.5 (2.40 mol) Ethylbromid und 
302.3 g (1.80 mol) Natriumhexalluroophosphate gegeben und bei "O"C ca. 2 Wochen gerüht. De enstatandene weide 
Feststoff wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert. Der Filterkuchen wird zwei mal mit je 400 ml Methylenchlorid gewaschen, die Phasen vereinigt und von dem Methylenchlorid befreit. Danach wird der weiße Feststoff über Asschi bei 
6°C im HV gefrochent. Men enhätt 1-Ethyl-3-methyl-midazolium hexafluorophosphat in 92 %iger Ausbeute. Zum 
qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 g des Produktes in ca. 5 ml Wasser gelöst und mit 2 Tropfen 
konzentrierter Sapletersätur angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um 
etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Niederschlags spricht für die komplette 
Abwesenheit von Chloridreste.

Parent # EP 1 182 197 | Par // P / File 520Numbers 1000-1999 1230N 20Cytec %20Industries %20Inc/1230-0014V/OU9/patents/520and%20npF520iocs %20Ior %2P age 3 of 15

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=9.6 ppm (s,1H,H<sub>a</sub>); δ=7.26 ppm (d,1H,H<sub>c</sub>); δ=7.24 ppm (d,1H,H<sub>d</sub>); δ=3.9 ppm (q,2H,H<sub>c</sub>); δ=3.6 ppm (s,3H,H<sub>s</sub>); δ=1.2 ppm (t,3H,H<sub>s</sub>).

13C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=45 ppm (C5); δ=36 ppm (C2); δ=16 ppm (C6) 31P-NMR (121 Mhz): -143.08 (Heptett, J=710 Hz).

19F-NMR (281 Mhz): - 72.5 (d, J=710 Hz).

5

25

30

40

50

55

#### 4. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylmidazoliumtetrafluoroborat

[0037] In einen 1 I Schlenkkolben werden 114.5 g (1.39 mol) 1-Melthylimidazol, 256,1 g (2.79 mol) Butylchlorid und 228,9 g (2.09 mol) Natriumeterafluoroborat gegeben und bei 70°C a. 2 Wochen gerührt. Der entstandene weiße Feststöf wird über eine Schutzgssfritte abfiltriert und die sich gebildeten zwei Phasen voneinander mit Hillse eines Scheidetrichters getrennt. Die untere gebliche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man erhält 1-Butyl-3-mel virjimidazolium betraffuoroborat in 90 %siger Absebute. Zum queilatierten Nachweis auf Chloridreste, werden a... 1-mit des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Siberniträt gegeben um etwajg vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbieben eines Niederschlags spricht für die komplette Abwesenheit von Chloridresten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,79 (3 H, tr, J=5,8 Hz, H<sub>a</sub>); 1,22 (2 H, m, H<sub>b</sub>); 1,74 (2 H, m, H<sub>c</sub>); 3,86 (3 H, s, H<sub>b</sub>); 4,17 (2 H, tr, J=5,8 Hz, H<sub>a</sub>); 7,57 (6 H, s, H<sub>c</sub>); 8,7 (1 H, s, H<sub>d</sub>).

<sup>1</sup>3°C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14,1 (a); 20,3-36,8 (b, c, d); 50,4 (b); 123,2-125,0 (f,g); 137,8 (e).

<sup>1</sup>8°F-NMR (281 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 148,5-150,8 (m)

## 5. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylmidazollumhexafluorophosphat

[0038] In einen 1 I Schlenkkolben werden 92,1 g (1,20 mol) 1-Methylimidazol, 222,2 g (2,40 mol) Butylchlorid und 302,3 g (1,80 mol) Natřiumhexafluorophosphat gegeben und bei 70°C ca. 2 Wochen gerührt. Der entstandene weißle Feststoff wird über eine Schutzgasfritte abfiltnert und die sich gebildeten zwei Phasen voneinander mit Hilfe eine Scheidetrichters getrennt. Die untere gebliche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man erhält 1-Eutyl-3-methylmidazollumhexafluorophosphat in 92 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 ml des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um dewajg vorhandenes Chlorid als Silberchiorid auszufällen. Das Ausbielben eines Niederschlags spricht für die komplette Abwesenheit von Chloridresten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,77 (3 H, tr, J=5,8 Hz, H<sub>a</sub>); 1,05-1,17 (2 H, m, H<sub>b</sub>); 1,50-1,59 (2 H, m, H<sub>c</sub>); 3,51 (3 H, s.

#### FP 1 182 197 Δ1

Parent # EP 1 182 197 | Ne //P / File520Numbers/1900-1999/1230% 20Cytec% 20Industries% 20Inc/1230-0014V/OUS/patents/520and% 20mpFs/20Iocs % 20Inc% Page 10 or 15

H<sub>b</sub>); 3,75 (2 H, tr, J=5,8 Hz, H<sub>d</sub>); 6,95-7,26 (je 1 H, s, H<sub>f,q</sub>); 7,97 (1 H, s, H<sub>e</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 13,3 (a); 19,4-35,7 (b, c, d); 49.5 (h); 122,2-123,5 (f,g); 135,7 (e).

31P-NMR (121 MHz, CDCI<sub>3</sub>): -143,08 (Heptett, J=710Hz)

19F-NMR (281 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -72,5 (d, J=710 Hz)

5

20

30

45

#### 6. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Hexyl-3-methy-imidazoliumtetrafluoroborat

[0039] In einen 1 i Schlenkkolben werden 126,0 g (1,53 mo)] 1-Methylimidazol, 370,2 g (3,07 mo)] Havyichlorid und 251,8 g (2,30 moi) Natriumtetrafluoroborat gegeben und bei 70°C ca. 2 Wochen gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wird über eine Schutzgastritte abfiltriert und die sich gebildeten zwei Phasen voneinander mit Hillie eines Scheidetrichters getrennt. Die untere gelbliche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man erhält 1-Heavyl-3-methylmidacylumtetrafluoroborat in 91 %ger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, worden a. 1 mil des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Sibernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbelben eines Niederschlags spricht für die komplette Abwesenheit von Chloridresten.

34 H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8=9.9 ppm (s,1H,H<sub>a</sub>); 8=7.26 ppm (d,1H,H<sub>c</sub>); 8=7.24 ppm (d,1H,H<sub>d</sub>); 8=4.1 ppm (t,2H,H<sub>a</sub>); 8=3.9 ppm (s,2H,H<sub>b</sub>); 5=1.6 ppm (m,2H,H<sub>b</sub>); 5=1.2 ppm (m,8H,H<sub>g,b</sub>); 5=0.8 ppm (t,3H,H<sub>c</sub>); 8=35 ppm (c,2H,H<sub>c</sub>); 8=37 ppm (c,2H,H<sub>c</sub>);

"C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>9</sub>): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=48 ppm (C5); δ=35 p (C6-C8): δ=20 ppm (C9); δ=13 ppm (C10).

19F-NMR (281 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= -151,3 ppm (d, <sup>1</sup>J(BF)= 22 Hz)

## 7. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Hexyl-3-methyl-imidazollumhexafluorophosphat

[0040] In einen 1 | Schlenkkoben werden 82,9 g (1,08 mol) 1-Methylimidazol, 260,5 g (2,16 mol) Hexylchlorid und 272,1 g (1,62 mol) Natriumhexafluorophosphat gegeben und bei 70°C ca. 2 Wochen gerührt. Der entstandene welle Feststoff wird über eine Schutzgastritte abfiltriert und die sich gebildeten zwei Phasen voneinander mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennt. Die untere gebliche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man erhält 1-Hexyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphat in 87 «Jager Ausbeute. Zum qualitäturen Nachweis auf. Chloridrieste, wenden ca. 1 ml des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwalg vorhandenes Chilorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Niederschlags spricht für die komplette Abwesenheit von Chloridresten.

59 1H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=9.9 ppm (s,1H,H<sub>a</sub>); δ=7.26 ppm (d,1H,H<sub>c</sub>); δ=7.24 ppm (d,1H,H<sub>d</sub>); δ=4.1 ppm (t,2H,H<sub>e</sub>); δ=3.9 ppm (s,2H,H<sub>b</sub>): δ=1.6 ppm (m,2H,H<sub>d</sub>); δ=1.2 ppm (m,6H,H<sub>g,h,l</sub>); δ=0.8 ppm (t,3H,H<sub>l</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=48 ppm (C5); δ=35 ppm (C2); δ=29-24 ppm (C6-C8); δ=20 ppm (C9); δ=13 ppm (C10).

31P-NMR (121 Mhz): -143.08 (Heptett, J=710 Hz).

55 19F-NMR (281 Mhz): - 72.5 (d, J=710 Hz).

Parasi # EP 1 182 197 | No. 1/19 | File 5/20Numbers/1900-1999/12/30N29Cylec 5/20Industrias 5/20Inc/12/30-0014/9/0U9/patents/5/20and 5/20Industrias 5/20and 5/20and 5/20Industrias 5/20and 5/20and 5/20and 5/20Industrias 5/20and 5/20a

## 8. Synthese der ionischen Flüssigkeit 1-Octyl-3-methy-imidazoliumtetrafluoroborat

[0041] In einen 1 I Schlenkkolben werden 120,2 g (1,46 mol) 1-Melhylmidazol, 435,6 g (2,83 mol) Octychlorid und 240,3 g (2,19 mol) Natriumtetralluoroborat gegeben und bei 70°C ca. 2 Wochen gerührt. Der enlstandene weiße Feststoff wird über eine Schutzgasfritte abfiltiert und die sich gebildeten zwei Phasen voneinander mit Hille eines Scheidetrichters getrennt. Die untere gebilche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man erhält 1-Octyl-3-mel hylmidazoliumtetralfuoroborat in 90 %iger Ausbeute. Zum queilatileren Nachweis auf Chloridreste, werden a. 1ml des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentriorter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Siberniträt gegeben um etwaig vohrandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbiloblen eines Niederschlags spricht für die komplette Abwesenheit von Chloridresten.

20 1-H-MMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=0.3 ppm (s, 1H,H<sub>3</sub>): δ=7.26 ppm (d, 1H,H<sub>4</sub>): δ=7.24 ppm (d, 1H,H<sub>4</sub>): δ=4.1 ppm (L,2H,H<sub>4</sub>): δ=3.9 ppm (s,2H,H<sub>5</sub>): δ=1.6 ppm (m,2H,H<sub>5</sub>): δ=0.2 ppm (m,10H,H<sub>6</sub>)<sub>m,1,1,2</sub>): δ=0.8 ppm (C,3H,H<sub>5</sub>): δ=0.3 ppm (C,3H,H

(C6-C10); δ=20 ppm (C11); δ=13 ppm (C12).

19F-NMR (281 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= -151,3 ppm (d, ¹J(BF)= 22 Hz)

15

25

40

## 9. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Octyl-3-methy-imidazoliumhexafluorophosphat

[0042] In einen 1 i Schlenkkolben werden 92,1 g (1,20 mol) 1-Melhylmidazol, 356,8 g (2,40 mol) Octylchlorid und 302,3 g (1,80 mol) Natriumhexaftuorophosphat gegeben und bei 70°C ca. 2 Wochen gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wird über eine Schutzgasifritte abfilhiert und die sich gebildelen zwei Phaser voneinander mit Hilfe eines Scheidstrichters getrennt. Die untere gebilche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man erhält 1-Cctyl-3-methyl-Imidazolum hexaftuorophosphat in 82 %iger Ausbeute. Zum qualitäturen Nachweis auf. Chloridreste, werden ca. 1 ml des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Selpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbielben eines Niederschlaßes spricht für die komolette Abwesenheit von Choridresten.

<sup>45</sup> 1H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5-9.3 ppm (s.1H,H<sub>a</sub>): 8-7.26 ppm (d.1H,H<sub>c</sub>): 8-7.24 ppm (d.1H,H<sub>c</sub>): 8-4.1 ppm (t.2H,H<sub>c</sub>): 8-3.9 ppm (s.2H,H<sub>c</sub>): 5-1.2 ppm (m.10H,H<sub>a</sub>): 8-1.2 ppm (m.10H,H<sub>a</sub>): 8-0.8 ppm (t.3H,H<sub>c</sub>): 13-C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5-137 ppm (C1): 8-124-122 ppm (C3,C4): 8-48 ppm (C5): 8-35 ppm (C2): 8-29-24 ppm (C6-C10): 8-20 ppm (C11): 8-13 ppm (C12).

31P-NMR (121 Mhz): -143.08 (Heptett, J=710 Hz).

19F-NMR (281 Mhz): - 72.5 (d, J=710 Hz).

## 10. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methy-imidazoliumbenzolsulfonat

[0043] In einen 1 I Schlenkkolben werden 92,1 g (1.20 mol) 1-Methyllmidazol, 261,5 g (2.40 mol) Ethylbrornid und 324,3 g (1.60 mol) Natriumbenzolesulfonat gegeben und bei 70°C ca. 2 Wochen gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wird über eine Schutzgasfrittle abfiltriert. Der Fillerkuchen wird zwei mal mit je 400 ml Methylbrenchlorid gewaschen, die Phasen vereinigt und von dem Methylenchlorid befreit. Danach wird der weiße Feststoff über Nacht bei 60°C mr HV getrockent. Man erhät 1-Ethyl-3-methylmidazolium benzokulfonat in 75 %jegr Ausbeute. Zum quellfaltern NachParent 8 EP 1 162 197 | Ne //P / File520Numbers/1900-1999/1230% 20Cytec% 20Industries% 20Inc/1230-0014V/OUS/patents/520and% 20mpFs/20Iocs% 20Ioc% Page 12 of 15

weis auf Chloridreste, werden ca. 1 ml des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierfter Salpetersäure angesätuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Niederschlags spricht für die komplette Abwesenheit von Chloridresten.

 $\label{eq:homogeneous} \begin{array}{ll} \text{H-NMR (300 MHz, CDCl}_3); \ \delta=9.3 \ \text{ppm (s,1H,H_a)}; \ \delta=7.7 \ \text{ppm (d,2H,H_b)}; \ \delta=7.26 \ \text{ppm (d,H,H_c)}; \ \delta=7.24 \ \text{ppm (d,1H,H_a)}; \ \delta=2.9 \ \text{ppm (q,2H,H_b)}; \ \delta=3.6 \ \text{ppm (s,3H,H_b)}; \ \delta=1.2 \ \text{ppm (t,3H,H_b)}. \end{array}$ 

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=147 ppm (C10); δ=137 ppm (C1); δ=129-126 ppm (C11-13); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=45 ppm (C5); δ=36 ppm (C2); δ=16 ppm (C6).

## 11. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methy-imidazoliumbenzolsulfonat

10

20

30

25

40

45

55

[0044] In einen 1 I Schienkkolben werden 92,1 g (1,20 m0) 1-Methylmidazol, 222 g g (2,40 mol) Bulychlorid und 324,3 g (1,80 mol) Natriumbenzolsulfonat gegeben und bei 70°C ca. 2 Wochen gerührt. Der entstandene weiße Feetstoff wird über eine Schutzgasfrifte abfiltriert und die sich geblideten zwei Phasen voneinander mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennt. Die untere gebliche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man enfalt 1-Buly/3-methylmidazolium bezolsulfonat in 78 %iger Ausbeute. Zum qualitähren Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 mil des Produktes mit ca. 5 mil Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbermitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Außeibehe eines Nederschlags spricht für die komplete Aubesenhet von Choridresten.

$$3,c$$
 4,d  $6,f$  8,h  $13,n$   $10,0$   $1$ 

1-H.MIR (300 MHz, CDC)<sub>3</sub>: δ=9.6 ppm (s.1H.H<sub>2</sub>); δ=7.7 ppm (d.2H.H<sub>3</sub>); δ=7.26 ppm (s.1H.H<sub>2</sub>); δ=7.24 ppm (d.1H.H<sub>2</sub>); δ=7.24 ppm (d.1H.H<sub>2</sub>); δ=7.29 ppm (d.2H.H<sub>3</sub>); δ=7.2 ppm (d.2H.H<sub>3</sub>); δ=1.24 ppm (d.2H.H<sub>3</sub>); δ=1.24 ppm (d.2H.H<sub>3</sub>); δ=1.24 ppm (d.2H.H<sub>3</sub>); δ=1.24 ppm (d.3H.H<sub>3</sub>); δ=1.24 p

## 12. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methy-imidazoliumbenzolsulfonat

[0045] In einen 1 I Schlenkkoben werden 87.5 g (1,14 mol) 1-Methylmidazol, 275,1 g (2,28 mol) Hexylchlorid und 308,1 g (1,71 mol) Natriumbenzolsulfonat gegeben und bei 70°C ca. 2 Wochen gerührt. Der entstandene weiße Foststöff wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert und die sich gebildeten zwei Phasen voneinander mit Hille eines Scheiderfortters getrennt. Die untere gelbliche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man erhält 1-Hexyl-smehtylmidszolum benzolsulfonat in 78 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, worden at mit des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Sibernitzt gegeben um etwajg vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbelbeen eines Neiderschaligs spricht für die komplette Abwesenheit von Chloridresten.

Parent # EP 1 182 197 | No //P / File520Numbers/1000-1999/1230N20Cytec%20Industries%20Inc/1230-0014V/OU9/patents%20and%20npFs20iocs%20Ior%Pare 15 of 15

#### CF 1 102 197 A

1H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =9.9 ppm (s.1H,H<sub>a</sub>);  $\delta$ =7.7 ppm (d.2H,H<sub>b</sub>);  $\delta$ =7.26 ppm (d.1H,H<sub>c</sub>);  $\delta$ =7.24 ppm (d.1H,H<sub>d</sub>);  $\delta$ =6=7.1 ppm (m.3H,H<sub>a</sub>);  $\delta$ =4.1 ppm (t.2H,H<sub>d</sub>);  $\delta$ =3.9 ppm (s.2H,H<sub>b</sub>);  $\delta$ =1.6 ppm (m.2H,H<sub>b</sub>);  $\delta$ =1.2 ppm (m.6H,H<sub>a</sub>),  $\delta$ =0.8 ppm (t.3H,H<sub>1</sub>).

13C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8=147 ppm (C10); 8=137 ppm (C1); 8=129-126 ppm (C11-13); 8=124-122 ppm (C3,C4); 8=48 ppm (C5); 8=35 ppm (C2); 8=29-24 ppm (C6-C8); 8=20 ppm (C9); 8=13 ppm (C10).

## 13. Synthese der ionische Flüssigkeit Methyltrioctylammoniumbenzolsulfonat

5

30

40

50

55

[0046] In einen 1 I Autoklaven werden 282.9 g (0.80 mol) Trioctylamin und 216.2 g (1,20 mol) Natriumbenzolsulfonda gegeben. Dazu, werden dann 80.8 g (1,60 mol) Methychlorida use inen Gaskartusche ind en Autokika geleite und das Reaktionsgemisch bei 50°C ca. 5 Tage gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wird über eine Schutzgasfritte abfültriert und die sich gebildeten zwei Phasen vornelnander mit Hilfe eines Scheidefrichters getrennt. Die untere gebliche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Ann erhält Methythiroctylammonium benzolsufforat in 63 sieger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 g des Produktes in ca. 5 ml Wässer gelöst und mit 2 Tropfen Konzentrierter Sapletersäture angesätuert. Zur dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Niederschlags spricht für die komplette Abwesenheit von ORholdresten.

$$1.a = N \underbrace{\bigcirc \begin{pmatrix} 3,c & 5,e & 7,h & 9,J \\ 2,b & 4,d & 6,f & 8,i \end{pmatrix}}_{12,b} 313,n \underbrace{\bigcirc \begin{pmatrix} 3,c & 5,e & 7,h & 9,J \\ 10,0 & 1 & 1 & 1 \\$$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=7.4 ppm (d,2H,H<sub>i</sub>); δ=7.0 ppm (d,2H,H<sub>m</sub>); δ=2.8 ppm (m,6H,H<sub>b</sub>), δ=2.7 ppm (s,3H,H<sub>a</sub>); δ=1.0 ppm (m,2H,H<sub>b,d,a,b</sub>); δ=0.8 ppm (g,9H,H<sub>b</sub>).
³I2-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=144-126 ppm (C10-C13); δ=47 ppm (C2); δ=34-22 ppm (C3-C7); δ=21 ppm (C1); δ=13 ppm (C8).

## 14. Synthese der ionische Flüssigkeit 4-Methyl-N-butylpyridiniumtetrafluoroborat

[0047] In einen 1 I Schlenkkolben werden 125,5 g (1,39 mol) A-Picolin, 258,1 g (2,79 mol) Butylchlorid und 228,9 g (2,09 mol) Natriumtetrafluoroborat gegeben und bei 70°C ca. 2 Wochen gerührt. Der entstandene weiße Feststelf ur über eine Schutzgasfrilte abliftliert und die sich gebildeten zwei Phasen voneinander mit Hilfe eines Scheidstrichters getrennt. Die untere gebliche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man erhält 4-Methyl-N-butyl-pyridinium tetrafluoroborat in 84 %iger Ausbeute. Zum qualitätiven Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 ml des Produktos mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3 4 Tropfen Sibernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbiolene eines Niederschlass spricht für die komplette Abwessenleit von Chloridreste von Chro

 $^{1}\text{H-NMR (300 MHz, CDCl}_{3}: 0,79 \text{ (3 H, tr, J=7,45 Hz, H}_{a}); 1,24 \text{ (2 H, mult, H}_{b}); 1,81 \text{ (2 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (2 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (2 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (2 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (2 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (3 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (3 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (3 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (3 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (3 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (3 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (3 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (3 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{k}); 1,81 \text{ (3 H, mult, H}_{c}); 2,50 \text{ (3 H, s, H}_{c}); 2,50$ 

4,43 (2 H, tr, J=7,2 Hz, H<sub>et</sub>); 7,72 (2 H, H<sub>ob</sub>); 8,56 (2 H, H<sub>et</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 Mhz, CDCl<sub>3</sub>: 13,1 (a); 18.9 (b); 21,6 (k); 33,0 (c); 60,8 (d); 128,8 (g,h); 143,3 (i); 159,3 (e,f).

<sup>18</sup>F(281 Mhz): -151,13 (d, J=22 Hz)

15. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methy-imidazollumtetrafluoroborat mit nachträglicher Zugabe des Alkalisatzes

Parani # EP 1 182 197 | No. 1/19 | File 520Numbers 1900-1999 1230N 20Cytec 520industrias 720inc/1230-0014V/OU9/patents/520and/520ap/520iocs 520ior/5-Para 14 or 15

FP 1 182 197 Δ1

[0048] In einen 1 I Schlenkkolben werden 114,5 g (1,39 mol) 1-Methylmidazol, 28.8.1 g (2,79 mol) Butylchlorid gegeben und bei 70°C ca. 3 Tage gerührt. Nach der Bildung von weir Phasen werden dann zu diesem Gemisch 25,8 g (2,09 mol) Natriumtertafluoroborat gegeben und bei 70°C für ca. 2 Wochen gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert und die sich gebildeten zwei Phasen voneinander mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennt. Die untere gelbilche Phase wird über Nacht bei 60°C im HV getrocknet. Man erhält 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat in 88 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 mi des Produktes mit ca. 5 mi Wasser versetzt und mit 2 Tropfen korzentrierter Salpetersäure angesäuer. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbielben eines Niederschlass spricht für die komplete Abweschneit von Chloridresten.

1H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>2</sub>): 0,79 (3 H, tr, J=5.8 Hz, H<sub>a</sub>): 1,22 (2 H, m, H<sub>b</sub>): 1,74 (2 H, m, H<sub>c</sub>): 3,86 (3 H, s, H<sub>h</sub>): 4.17 (2 H, tr, J=5.8 Hz, H<sub>d</sub>): 7,51; 7,57 (6 H, h, s, H<sub>h</sub>): 8,7 (1 H, s, H<sub>d</sub>):  $\frac{1}{2}$ 0-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.1 (a): 20.3-38 (b): c. d; 50.4 (b): 123.2-125.0 (f,d): 137.8 (e).

19F-NMR (281 MHz, CDCIa): 148.5-150.8 (m)

20

30

45

50

16. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methy-imidazoliumtetrafluoroborat mit zusätzlichem Lösungsmittel

[0049] In einen 2 i Schlenkkolben werden rund 500 ml frisch destilliertes und über P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> getrocknetes Aceton vorgelegt und nacheinander 114.5 g (1.38 mb.) 1-welthylmideazo, 25.8 1 g (2.79 mb.) Butylchörd und 22.8 g (2.09 mo). Natriumtetrafluoroborat dazu gegeben und unter Rückfluß für 2 Wochen gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wird über eine Schutzgasiffte abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittlet entiert. Die überbeibende gelöliche Produktphase wird über Nacht be 60°C im IV gefrocknet. Man erhält 1-Butyl-3-methylmidazoimtetrafluoroborat in 86 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 ml des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentiertet Sajleetersüure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Sibernitrat gegeben um etwalg vorhandenes Chlorid als Silberchhorid auszufällen. Das Ausbielben eines Niederschlass sonicht für die konoriete Abwesenheit von Chloridresten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,79 (3 H, tr, J=5,8 Hz, H<sub>a</sub>); 1,22 (2 H, m, H<sub>b</sub>); 1,74 (2 H, m, H<sub>c</sub>); 3,86 (3 H, s, H<sub>h</sub>). 4.17 (2 H, tr, J=5,8 Hz, H<sub>d</sub>); 7,51; 7,57 (je 1 H, s, H<sub>f</sub><sub>d</sub>); 8,7 (1 H, s, H<sub>e</sub>).

13C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>2</sub>): 14.1 (a): 20,3-36,8 (b, c, d): 50.4 (h): 123,2-125,0 (f,q): 137,8 (e).

55 19F-NMR (281 MHz. CDCl<sub>2</sub>): 148.5-150.8 (m)

Parent 8 EP 1 182 197 | Ne //P / File520Numbers/1900-1999/1230% 20Cytec% 20Industries% 20Inc/1230-0014V9 OUS/bateris/520and% 20mpFs/20Iocs % 20Inc% Page 15 or 15

FP 1 182 197 Δ1

## Patentansprüche

5

15

20

25

30

35

40

45

55

1. Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten der allgemeinen Formel

IAI\_\*IYIn-

wobei n = 1 oder 2 ist und

das Anion  $[Y]^n$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetrafluoroborat ( $[BF_4]$ ). Terrachloroborat ( $[BG_4]$ ) Hexafluoroantophosphat ( $[PF_4]$ ), Teichlorozinkat ( $[CO_3]^2$ ), Dichlorocuprat ( $[CUG_2]^2$ ), Sulfat ( $[SO_4]^2$ ). Carbonat ( $[CO_3]^2$ ), Fluorosulfonat,  $[PF_4]$ ), und  $[PF_4]$  with inlinearer oder verzweigter 1 bis 12 Kohlenstoflatome enthaltender aliphatischer oder aliphatischer Allyfv-der ein  $[C_2G_4]$  and  $[C_3G_4]$ . Anyl- $[C_3G_4]$  anyl- $[C_3G_4]$  with inlinear in  $[CG_4]$  and  $[C_3G_4]$  anyl- $[C_3G_4]$  and  $[C_3G_4]$  and [

- quarternären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel

Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel

- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel

wobei der Imidazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,

- Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel

wobei der Pyridin-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_6$ -Almonalkyl-,  $C_5$ - $C_{12}$ -Aryl- oder  $C_5$ - $C_5$ - $C_5$ -Alkylgruppen,

- Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel

Parent 8 EP 1 162 167 | Ne //P / File520Numbers/1000-1999/1230% 20Cytec% 20Industries% 20Inc/1230-0014V9 OUS/patents/520and% 20mpFs/20Iocs % 20Ioc% Page 16 or 15

wobei der Pyrazol-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-,  $C_4$ - $C_6$ -Alkyl-,  $C_4$ - $C_6$ -Alkyl-,  $C_4$ - $C_6$ -Alkyl-,  $C_6$ -Alkyl-,  $C_6$ - $C_6$ -Alkyl-,  $C_6$ -Alkyl-,  $C_6$ - $C_6$ -Alkyl-,  $C_6$ -Alkyl-,  $C_6$ - $C_$ 

- und Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel



wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy-,  $C_1$ - $C_6$ -Aminoalkyl-,  $C_5$ - $C_{12}$ -Aryl- oder  $C_5$ - $C_{12}$ -Aryl- $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppen,

und die Reste R1, R2, R3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

Wasserstoff;

5

10

15

20

25

35

- linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit
   bis 20 Kohlenstoffatomen:
  - Heteroaryi-, Heteroaryi-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Heteroaryi-Rest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, der mit wenigstens einer Gruppe ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder Helogenatomen substituiert sein können;
  - Aryl-, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können;
- 40 und der Rest R ausgewählt ist aus
  - linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder allcyclischen Alkylgruppen mit
     1 bis 20 Kohlenstoffatomen:
- Heteroaryi-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Anylrest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, die mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituier sein könner.
  - Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Akly/gruppen mit 5 bis 12 Kohlensoflatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer
    C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Nkly/gruppe und/oder einem Halogenenatomen substituiert sein k\u00f6nmen, durch Altylierung der zugrundellegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyridine, Titazole und Pyrazole mit einem Halogenid RX und Austausch des Halogenidanions X\* durch das oben definierte Anion [Y]\* oder [Y]\*, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ohne Isolierung der Zwischenprodukte durchgeführt wird.
- 59 2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Anionenaustausch mit Metallsalzen der Formel Mm<sup>-</sup>[Υ]<sub>m</sub>, M<sub>2</sub>[Υ]<sup>2</sup>· oder M<sup>2</sup>[Υ]<sup>2</sup>· erfolgt, wobei die Anionen [Υ]· und [Υ]<sup>2</sup> ausgewählt sind aus der in Anspruch 1 definierten Gruupe und m = 1, 2 oder 3 ist.

#### EP 1 182 197 A1

- Verfahren nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass das Metall-Ion M ausgewählt ist aus der Gruppen der Alkali- oder Erdalkalimetalle. Blei oder Silber.
- Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3. dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des zum Anionenaustausch verwendeten Metallsatzes der Formel M<sup>mu</sup>[Y]<sub>m</sub>, M<sub>2</sub>[Y]<sup>2</sup> oder M<sup>2</sup>1[Y]<sup>2</sup> zur Reaktionsmischung zu Beginn oder zu iedem sollteren Zeitbunkt erfoldt.

5

20

35

40

45

55

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein molarer Überschuss des zur Alkyllierung eingesetzten Hallogenids RX verwendet wird.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis des Halogenids RX zu den zugrundellegenden Aminen, Phosphinen, Imidazolen-, Triazolen-, Pyrazolen-, oder Pyridinen zwischen 1 und 20 liegt.
- Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzelchnet, dass die Reaktion in Substanz oder unter Zusatz eines organischen Lösungsmittels durchgeführt wird.
  - Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als L\u00e5sungsmittel Chlorbenzol, Methylenchlorid, Aceton, Acetonitril, Essigester, Methanol, Telhanol, Toluol oder Gernische dieser organischen L\u00f6sungsmittel eingesetzt werden.
  - Verfahren nach Anspruch 1 und 8 dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis des zugesetzten organischen Lösungsmittels zu den zugrundeliegenden Aminen, Phosphinen, Imidazolen, Triazolen, Pyrazolen oder Pyridien zwischen 0,5 und 20 beträgt.
  - 10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur zwischen -10 und 250°C durchgeführt wird.
  - Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzelchnet, dass die Reaktionszeit 5 min bis 300 h beträgt.
    - Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit durch Abfiltrieren des gebildeten festen Metallhalogenids MX isoliert wird.



# Europäisches EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 00 11 8442

GB 2 337 754 A (INSTITUT FRANCAIS DU   1 C070233/54   PETROLE) 1. Dezember 1999 (1999-12-01)   C070213/20   das ganze Dokument * C070213/20   C070309/73   C070	Amelious (rec.17)		EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE		
CO7D233/54   CO7D330/54   CO7D233/54   CO7	CO7D233/54   CO7D330/54   CO7D233/54   CO7	ategoria	Kerinzeichnung des Dokum der maßgeblich	nents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL7)
W 09 40025 A (ACEP INC.) 12. August 1999 (1999-08-12)  * Betspiel 1 *	W 09 40025 A (ACEP INC.) 12. August 1999 (1999-08-12)  * Betspiel 1 *	X	PÉTROLE) 1. Dezembe	r 1999 (1999-12-01)	1	C07D213/20 C07C211/63
SACHGEBIETE (Int.C.7) CO7D	SACHGEBIETE (Int.C.7) CO7D	4	12. August 1999 (19		1	60/6303/73
						SACHGEBIETE (Int.Cl.7) CO7D
Der vorllegende Recherchenbericht wurde für alle Patentinsprüche erstellt					Van	
Der vornlegende Rechnrichenbericht wurde für alle Patentinnsprüche erdelt Absterne von DEN HAAG 25. Januar 2001 Van Bijlen, H		X von Y von and A tech O nich	ATE(SORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allem betrach besonderer Bedeutung in Verbindung inten Verfeinlichung derseiben Kalen inologischer Hinterprind inderstelltiche Offenbarung sebentilmatur.	UMENTE T: der Erfindung z E: alteres Patentid fet nach dem Anme prik einer D; in der Anmektz jone L: aus anderen Gr	ugrande liegende okument, das jede eksedatum verötter ng angetührtes Do ünden angelührte	Theorien oder Grundsätzu ch ent am oder nitent worden ist kument

Parent # EP 1 182 197 | Plat // P / Filets 20Numbers 1900-1999 12 20N 20 Cytec N 20 Industries N 20 Inc. / 1230-00 1 AVY OUS/patents / 520 and N 20 mphs 20 Inc. / 1290 12 or 15

## ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 00 11 8442

In diesem Annang sind die Mitglieder der Patentdamillen der im obengenannten europälischen Recherchenbericht angeführten Pertendsbaumenten engegeben. Die Angaben über die Familienmäglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamis am Diese Angaben denen mur zur Unterrichtung und erfolgen öhen Gewöhrt.

Im angeti	Recherchenberi ihrtes Patentdol	cht ument	Datum der Veröffentlichung	,	Vitglied(er) der Patentfam∄ie	Datum der Veröffentlicht
GB	2337754	A	01-12-1999	FR NL	2779143 A 1012169 C	03-12-19 30-11-19
WO	9940025	Α	12-08-1999	EP EP WO	0968181 A 0971854 A 9928292 A	05-01-20 19-01-20 10-06-19

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82